

10.09.2004

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2003年 9月18日

出願番号
Application Number: 特願2003-325742
[ST. 10/C]: [JP2003-325742]

出願人
Applicant(s): 住友化学工業株式会社

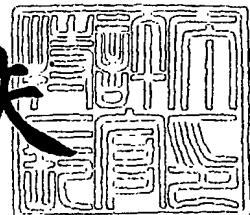
RECD 30 SEP 2004
WIPO PCT

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 4月 7日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



BEST AVAILABLE COPY

【書類名】 特許願
【整理番号】 P156148
【提出日】 平成15年 9月18日
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 C07C 15/085
【発明者】
【住所又は居所】 千葉県市原市姉崎海岸 5 の 1 住友化学工業株式会社内
【氏名】 山本 純
【発明者】
【住所又は居所】 千葉県市原市姉崎海岸 5 の 1 住友化学工業株式会社内
【氏名】 堅尾 正明
【特許出願人】
【識別番号】 000002093
【氏名又は名称】 住友化学工業株式会社
【代理人】
【識別番号】 100093285
【弁理士】
【氏名又は名称】 久保山 隆
【電話番号】 06-6220-3405
【選任した代理人】
【識別番号】 100113000
【弁理士】
【氏名又は名称】 中山 亨
【電話番号】 06-6220-3405
【選任した代理人】
【識別番号】 100119471
【弁理士】
【氏名又は名称】 榎本 雅之
【電話番号】 06-6220-3405
【手数料の表示】
【予納台帳番号】 010238
【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 明細書 1
【物件名】 要約書 1
【包括委任状番号】 0212949

【書類名】特許請求の範囲

【請求項1】

クミルアルコールと水素から脱水触媒および水添触媒を用いてクメンを製造する方法において、反応器内で脱水触媒と水添触媒が交互にn層（nは3以上の整数）充填されている事を特徴とするクメンの製造方法。

【請求項2】

nが4以上の偶数である請求項1記載の製造方法。

【請求項3】

脱水触媒が活性アルミナである請求項1記載の製造方法。

【請求項4】

水添触媒が周期律表10族または11族の金属を含む触媒である請求項1記載の製造方法。

【請求項5】

金属がパラジウムである請求項4記載の製造方法。

【請求項6】

クメンの製造方法が下記の工程を含むプロピレンオキサイドの製造方法の一部である請求項1記載の製造方法。

酸化工程：クメンを酸化することによりクメンハイドロパーオキサイドを得る工程

エポキシ化工程：酸化工程で得たクメンハイドロパーオキサイドとプロピレンとを反応させることによりプロピレンオキサイド及びクミルアルコールを得る工程

脱水工程：固体触媒の存在下、エポキシ化工程で得たクミルアルコールを脱水することにより α -メチルスチレンを得る工程

水添工程：固体触媒の存在下、 α -メチルスチレンを水添してクメンとし、酸化工程の原料として酸化工程へリサイクルする工程

【書類名】明細書

【発明の名称】クメンの製造方法

【技術分野】

【0001】

本発明は、クメンの製造方法に関するものである。更に詳しくは、本発明は、低成本で効率よくクメンを製造することができるという特徴を有するクメンの製造方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

脱水触媒の存在下、クミルアルコールを脱水して α -メチルスチレンに変換すし、次に水添触媒の存在下、 α -メチルスチレンを水添してクメンに変換するクメンの製造方法は公知である（たとえば、非特許文献1参照）。しかしながら、公知となっている技術情報では、低成本で効率よくクメンを製造するという観点において、必ずしも満足できるものではなかった）。

【0003】

【非特許文献1】European Chemical News Volume 7
4 Number 1947 5-11 March 2001

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

かかる現状において、本発明が解決しようとする課題は、低成本で効率よくクメンを製造することができるという特徴を有するクメンの製造方法を提供する点にある。

【課題を解決するための手段】

【0005】

すなわち、本発明は、クミルアルコールと水素から脱水触媒および水添触媒を用いてクメンを製造する方法において、反応器内で脱水触媒と水添触媒が交互にn層（nは3以上の整数）充填されている事を特徴とするクメンの製造方法に係るものである。

【発明の効果】

【0006】

以上説明したとおり、本発明により、低成本で効率よくクメンを製造することができるという特徴を有するクメンの製造方法を提供することができた。

【発明を実施するための最良の形態】

【0007】

本発明は固定床反応器で実施される。

【0008】

本発明の第一の反応は、脱水触媒の存在下、クミルアルコールを脱水し、 α -メチルスチレンと水に変換する反応である。

【0009】

脱水触媒としては、活性アルミナ、チタニア、ジルコニア、シリカアルミナ、ゼオライト等の金属酸化物があげられるが、触媒寿命、選択性等の観点から活性アルミナが好ましい。

【0010】

本発明の第二の反応は、脱水反応で得た α -メチルスチレンと水を水添触媒に供し、 α -メチルスチレンを水添してクメンに変換する反応である。

【0011】

水添触媒としては、周期律表10族又は11族の金属を含む触媒をあげることができ、具体的にはニッケル、パラジウム、白金、銅をあげることができるが、芳香環の核水添反応の抑制、高収率の観点からパラジウムまたは銅が好ましく、なかでもパラジウムが最も好ましい。銅系触媒としては銅、ラネー銅、銅・クロム、銅・亜鉛、銅・クロム・亜鉛、銅・シリカ、銅・アルミナ等があげられる。パラジウム触媒としては、パラジウム・アル

ミナ、パラジウム・シリカ、パラジウム・カーボン等があげられる。

【0012】

上記の脱水および水添反応は溶媒を用いて液相中で実施できる。溶媒は、反応体及び生成物に対して実質的に不活性なものでなければならぬ。溶媒は使用される溶液中に存在する物質からなるものであつてよい。たとえばクミルアルコールが、生成物であるクメンとからなる混合物である場合には、特に溶媒を添加することなく、これを溶媒の代用とすることも可能である。その他、有用な溶媒は、アルカン（たとえばオクタン、デカン、ドデカン）や、芳香族の単環式化合物（たとえばベンゼン、エチルベンゼン、トルエン）などがあげられる。

【0013】

本発明の最大の特徴は、クミルアルコールと水素から脱水触媒および水添触媒を用いてクメンを製造する方法において反応器内で脱水触媒と水添触媒が交互にn層（nは3以上の整数）充填されている点にある。

【0014】

その好ましい実施態様は次のとおりである。

【0015】

本発明では、固定床反応器に脱水触媒と水添触媒が交互に層状に充填される。本発明を限定するわけではないが、反応器入口部から脱水触媒、水添触媒、脱水触媒、水添触媒、脱水触媒、水添触媒の順に6層（n=6）充填する例があげられる。

【0016】

通常は入口層に脱水触媒、最終層に水添触媒が好ましいので、その層の数は3以上が好ましく、4以上の偶数であることがより好ましい。各層の脱水触媒および水添触媒はそれぞれすべて同一である必要はないが、同一であることが好ましい。また反応器の入口部が脱水触媒である必要はなく、クミルアルコールの脱水以外の目的で他の触媒が充填されていてもよい。また各層の触媒量は均等である必要はなく、脱水反応および水添反応の特性にあわせて任意に選ぶことができる。

【0017】

反応器に充填される脱水触媒の総量はクミルアルコールが充分に転化する量であればよく、反応器全体でのクミルアルコール転化率は90%以上であることが好ましい。同様に水添触媒の総量は α -メチルスチレンが充分に転化する量であればよく、反応器全体での α -メチルスチレン転化率は98%以上が好ましい。

【0018】

本発明では反応器内的一部分が本発明の要件を満たしていればよく、他の部分で脱水触媒と水添触媒との混合触媒などが充填されていても良い。

【0019】

以下、通常行われる脱水触媒、水添触媒の2層充填に比べて、本発明が優位である点を説明する。

【0020】

本発明で用いられる固定床反応器は、断熱反応器、等温反応器があるが、等温反応器は除熱をするための設備が必要となるため、断熱反応器が好ましい。断熱反応器の場合、クミルアルコールの脱水反応は吸熱反応であるため、反応の進行とともに温度が低下し、一方 α -メチルスチレンの水添反応は発熱反応であるため、反応の進行とともに温度が上昇する。結果的には発熱量のほうが大きいために、リアクター入口温度よりも出口温度のほうが高くなる。

【0021】

2層充填では吸熱反応である脱水反応がほぼ完結した後に発熱反応である水添が行われるが、反応器内の低温部と高温部の温度差が非常に大きくなり、この時低温部では脱水反応の速度が低下したり、高温部では急激な温度上昇により目的以外の副反応が促進されたりする等の悪影響がみられる。

【0022】

一方、本発明の方法では吸熱反応である脱水反応と発熱反応である水添反応が交互に徐々に行われる為、2層充填に比べ反応器内の温度分布が平滑化され、上記の悪影響が低減される。

【0023】

反応温度および圧力は、溶液中に含まれる水が凝縮しないように選択される。反応温度は150～300℃が好ましく、反応圧力は100～2000kPaが好ましい。温度が低すぎたり圧力が高すぎたりすると、水が凝縮し水添触媒の性能を低下させことがある。また圧力が高すぎる場合は脱水反応の反応平衡においても不利である。温度が高すぎたり圧力が低すぎたりすると、気相部が多く発生し、ファウリング等による触媒寿命の低下が進み不利である。

【0024】

ここで本発明の充填方法は、2層充填に比べて反応器内の温度分布が平滑化されているため、反応温度、圧力の操作範囲が広く上記の観点からも優位である。

【0025】

本発明では温度分布の平滑化の他に、反応器内での α -メチルスチレンの濃度も低く抑えられるため、 α -メチルスチレン由来の副反応（例えば α -メチルスチレン2量体の生成）が抑制される。

【0026】

水素は反応器の入口や、水添触媒の入口のいずれからもフィードすることができるが、反応器入口からフィードすることが好ましい。すなわち、脱水反応ゾーンで常に水素を存在させることにより、脱水により発生した水分の気化が促進され、平衡脱水転化率が上がり、水素が存在しない場合よりも効率よく高い転化率を得ることが出来る。脱水反応において発生した水は水添触媒を通過することになるが、先に述べたように凝縮しないレベルで運転することにより、特に水を除去する設備を設けることなく低コストで運転することができる。

【0027】

反応に必要な水素量は脱水反応で生成する α -メチルスチレンと等モルであればよいが、通常、原料中には水素を消費する他の成分も含まれており、過剰の水素が必要とされる。また水素の分圧を上げるほど反応は速やかに進むことから、通常、水素/ α -メチルスチレンモル比として1から1.0が使用される。さらに好ましくは1から5である。反応後に残存した過剰分の水素は反応液と分離した後にリサイクルして使用することもできる。

【0028】

本発明の方法は、下記の脱水工程および水添工程として行われ得る。

酸化工程：クメンを酸化することによりクメンハイドロパーオキサイドを得る工程

エポキシ化工程：酸化工程で得たクメンハイドロパーオキサイドとプロピレンとを反応させることによりプロピレンオキサイド及びクミルアルコールを得る工程

脱水工程：固体触媒の存在下、エポキシ化工程で得たクミルアルコールを脱水することにより α -メチルスチレンを得る工程

水添工程：固体触媒の存在下、 α -メチルスチレンを水添してクメンとし、酸化工程の原料として酸化工程へリサイクルする工程

【0029】

酸化工程は、クメンを酸化することによりクメンハイドロパーオキサイドを得る工程である。クメンの酸化は、通常、空気や酸素濃縮空気などの含酸素ガスによる自動酸化で行われる。この酸化反応は添加剤を用いずに実施してもよいし、アルカリのような添加剤を用いてもよい。通常の反応温度は50～200℃であり、反応圧力は大気圧から5MPaの間である。添加剤を用いた酸化法の場合、アルカリ性試薬としては、NaOH、KOHのようなアルカリ金属化合物や、アルカリ土類金属化合物又はNa₂CO₃、NaHCO₃のようなアルカリ金属炭酸塩又はアンモニア及び(NH₄)₂CO₃、アルカリ金属炭酸アンモニウム塩等が用いられる。

【0030】

エポキシ化工程は、酸化工程で得たクメンハイドロパーオキサイドとプロピレンとを反応させることによりプロピレンオキサイド及びクミルアルコールを得る工程である

【0031】

触媒としては、目的物を高収率及び高選択率下に得る観点から、チタン含有珪素酸化物からなる触媒が好ましい。これらの触媒は、珪素酸化物と化学的に結合したTiを含有する、いわゆるTi-シリカ触媒が好ましい。たとえば、Ti化合物をシリカ担体に担持したもの、共沈法やゾルゲル法で珪素酸化物と複合したもの、あるいはTiを含むゼオライト化合物などをあげることができる。

【0032】

エポキシ化工程の原料物質として使用されるクメンハイドロパーオキサイドは、希薄又は濃厚な精製物又は非精製物であつてよい。

【0033】

エポキシ化反応は、プロピレンとクメンハイドロパーオキサイドを触媒に接触させることで行われる。反応は、溶媒を用いて液相中で実施される。溶媒は、反応時の温度及び圧力のもので液体であり、かつ反応体及び生成物に対して実質的に不活性なものでなければならぬ。溶媒は使用されるハイドロパーオキサイド溶液中に存在する物質からなるものであつてよい。たとえばクメンハイドロパーオキサイドがその原料であるクメンとからなる混合物である場合には、特に溶媒を添加することなく、これを溶媒の代用とすることも可能である。その他、有用な溶媒としては、芳香族の単環式化合物（たとえばベンゼン、トルエン、クロロベンゼン、オルトジクロロベンゼン）及びアルカン（たとえばオクタン、デカン、ドデカン）などがあげられる。

【0034】

エポキシ化反応温度は一般に0～200℃であるが、25～200℃の温度が好ましい。圧力は、反応混合物を液体の状態に保つのに充分な圧力でよい。一般に圧力は100～10000kPaであることが有利である。

【0035】

固体触媒を用いる場合には、スラリー又は固定床の形で反応に用いられる。大規模な工業的操業の場合には、固定床を用いるのが好ましい。また、回分法、半連続法、連続法等によって実施できる。

【0036】

エポキシ化工程へ供給されるプロピレン/クメンハイドロパーオキサイドのモル比は2/1～50/1であることが好ましい。該比が過小であると反応速度が低下して効率が悪く、一方該比が過大であるとリサイクルされるプロピレンの量が過大となり、回収工程において多大なエネルギーを必要とする。

【0037】

脱水工程および水添工程は、エポキシ化工程で得たクミルアルコールを脱水してα-メチルスチレンを得、さらに水添することによりクメンを得、該クメンを酸化工程の原料として酸化工程へリサイクルする工程であり、前記のとおりである。

【0038】

上記の特徴的な方法とすることにより、本発明が解決しようとする課題が解決できる。

【書類名】要約書

【要約】

【課題】 低コストで効率よくクメンを製造する。

【解決手段】 クミルアルコールと水素から脱水触媒および水添触媒を用いてクメンを製造する方法において、反応器内で脱水触媒と水添触媒が交互に n 層 (n は 3 以上の整数) 充填されている事を特徴とするクメンの製造方法。下記の脱水工程および水添工程として行われ得る。

酸化工程：クメンを酸化することによりクメンハイドロパーオキサイドを得る工程

エポキシ化工程：酸化工程で得たクメンハイドロパーオキサイドとプロピレンとを反応させることによりプロピレンオキサイド及びクミルアルコールを得る工程

脱水工程：固体触媒の存在下、エポキシ化工程で得たクミルアルコールを脱水することにより α -メチルスチレンを得る工程

水添工程：固体触媒の存在下、 α -メチルスチレンを水添してクメンとし、酸化工程の原料として酸化工程へリサイクルする工程

【選択図】 なし

特願 2003-325742

出願人履歴情報

識別番号 [000002093]

1. 変更年月日 1990年 8月28日

[変更理由] 新規登録

住 所 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

氏 名 住友化学工業株式会社